

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-221355

(43)Date of publication of application : 14.09.1988

(51)Int.Cl.

G03G 5/14

(21)Application number : 62-054096

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 11.03.1987

(72)Inventor : KO MASAOKI
YOSHIHARA YOSHIYUKI
KIMURA TOMOHIRO

(30)Priority

Priority number : 61 58153
62 51774Priority date : 18.03.1986
05.03.1987Priority country : JP
JP

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain always high-quality images without causing scratches and image flow not only at the time of an initial stage but also after repeated long uses by incorporating fluororesin powder and a graft fluoropolymer in the surface layer of a photosensitive layer formed on a conductive substrate.

CONSTITUTION: The surface layer of the photosensitive body provided with the photosensitive layer on the conductive substrate contains the powder of the fluororesin, preferably, such as a homopolymer or copolymer of tetrafluoroethylene, trifluoroethylene, hexafluoropropylene, vinylfluoride, vinylidene fluoride, or difluorodichloroethylene, in an amount of 1W50wt.% of the constituents of the surface layer, and the graft fluoropolymer, preferably, in an amount of 0.1W0.3wt.% of the fluororesin powder. It is preferred to use polymethyl methacrylate or polycarbonate as the binder resin of the surface layer, thus permitting the fluororesin powder to be uniformly dispersed into the surface layer and improved in dispersion stability by adding said fluororesin powder and said graft fluoropolymer to the surface layer, and accordingly, a uniform surface layer to be always obtained, and high-quality images high in durability to be successively obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Best Available Copy

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-221355

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)9月14日

G 03 G 5/14

1 0 3

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全22頁)

⑭ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭62-54096

⑰ 出 願 昭62(1987)3月11日

優先権主張 ⑱ 昭61(1986)3月18日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭61-58153

㉑ 昭62(1987)3月5日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 昭62-51774

㉔ 発 明 者 弘 正 明 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
㉕ 発 明 者 吉 原 淑 之 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
㉖ 発 明 者 木 村 知 裕 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
㉗ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
㉘ 代 理 人 弁理士 狩 野 有

明 細 書

1 発明の名称 電子写真感光体

2 特許請求の範囲

(1) 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、表面層がフッ素系樹脂粉体とフッ素系グラフトポリマーを含有していることを特徴とする電子写真感光体。

(2) 前記フッ素系樹脂粉体が四フッ化エチレン樹脂、三フッ化塩化エチレン樹脂、四フッ化エチレン六フッ化プロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、二フッ化二塩化エチレン樹脂およびそれらの共重合体から選ばれたものである特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

(3) 前記フッ素系樹脂粉体が四フッ化エチレン樹脂およびフッ化ビニリデン樹脂から選ばれたものである特許請求の範囲第2項記載の電子写真感光体。

(4) 前記フッ素系樹脂粉体が四フッ化エチレン

樹脂である特許請求の範囲第2項記載の電子写真感光体。

(5) 前記フッ素系樹脂粉体の含有量が重量分率で表面層構成成分の1~50%である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

(6) 前記フッ素系グラフトポリマーの添加量がフッ素樹脂粉体に対して0.1~30重量%である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

(7) 前記表面層のバインダー樹脂がポリメチルメタクリレートおよびポリカーボネートから選ばれたものである特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

(8) 前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層の積層構造を有しており、かつ電荷発生層の上に電荷輸送層が積層されている特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

(9) 前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層の積層構造を有しており、かつ電荷輸送層の上に電荷発生層が積層されている特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

(10) 前記感光層が電荷発生物質と電荷輸送物質を含有する単一層からなる特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

(11) 前記感光層が表面層として保護層を有する特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

(12) 前記フッ素系グラフトポリマーが片末端に重合性官能基を有し、かつ一定の繰返し単位を有する非フッ素系オリゴマーとフッ素系重合性単量体との共重合体である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

(13) 前記フッ素系グラフトポリマーが片末端に重合性官能基を有し、かつ一定の繰返し単位を有するフッ素系オリゴマーと非フッ素系重合性単量体との共重合体である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

(14) 前記非フッ素系オリゴマーの分子量が1000~10000であり、前記フッ素系グラフトポリマーの分子量が10000~100000である特許請求の範囲第12項記載の電子写真感光体。

置換アルキル基を示す)を示し、A₃はアルキレン鎖、ハロゲン置換アルキレン鎖を示し、A₄は重合性単量体として、低分子量直鎖状不飽和炭化水素、ハロゲン化ビニル、有機酸のビニルエステル、ビニル芳香族化合物、アクリル酸およびメタクリル酸エステル類、N-ビニル化合物、ビニルケイ素化合物、無水マレイン酸、マレイン酸およびフマル酸のエステル類の1種および2種以上が重合した繰返し単位ユニットを示し、

aは正の整数を示す。

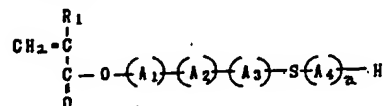
化合物(II)は、フッ素置換低分子量直鎖状不飽和炭化水素、フッ素置換ハロゲン化ビニル、フッ素置換有機酸のビニルエステル、フッ素置換アルキルビニルエーテル、アクリル酸およびメタクリル酸のフッ素置換アルキルエステルおよびアミド、アクリル酸およびメタクリル酸のフッ素置換芳香族含有エステルおよびアミド、フッ化無水マレイン酸、マレイン酸およびフマル酸のフッ素置換アルキルエステル、α-フッ化スチレンおよびα,β,β-フッ化スチレンを示す。

(15) 前記フッ素系オリゴマーの分子量が1000~10000であり、前記フッ素系グラフトポリマーの分子量が10000~100000である特許請求の範囲第13項記載の電子写真感光体。

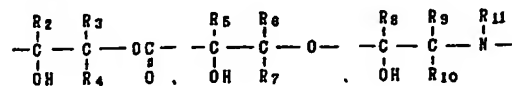
(16) 前記非フッ素系オリゴマーが一般式

(I)で示され、前記フッ素系重合性単量体が化合物(II)から選ばれたものである特許請求の範囲第12項記載の電子写真感光体。

一般式(I)



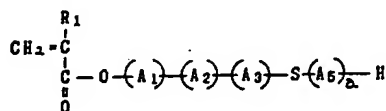
式中、R₁は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基、アリール基を示し、A₁はアルキレン鎖、ハロゲン置換アルキレン鎖を示し、A₂は



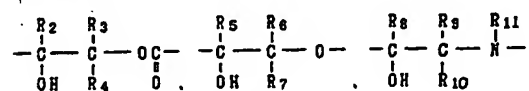
(R₂~R₁₁は水素原子、アルキル基、ハロゲン

(17) 前記フッ素系オリゴマーが一般式(III)で示され、前記非フッ素系重合性単量体が化合物(IV)から選ばれたものである特許請求の範囲第13項記載の電子写真感光体。

一般式(III)



式中、R₁は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基、アリール基を示し、A₁はアルキレン鎖、ハロゲン置換アルキレン鎖を示し、A₂は

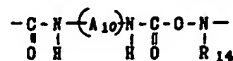


(R₂~R₁₁は水素原子、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基を示す)を示し、A₃はアルキレン鎖、ハロゲン置換アルキレン鎖を示し、A₄は重合性単量体として、フッ素置換低分子量直鎖状不飽和炭化水素、フッ素置換ハロゲン化ビニル、フッ素置換有機酸のビニルエステル、フッ素置換

アルキルビニルエーテル、アクリル酸およびメタクリル酸のフッ素置換アルキルエステルおよびアミド、アクリル酸およびメタクリル酸のフッ素置換芳香族含有エステルおよびアミド、フッ化無水マレイン酸、マレイン酸およびフマル酸のフッ素置換アルキルエステル、 α -フッ化スチレンおよび α 、 β 、 β -フッ化スチレンの1種および2種以上が重合した繰り返し単位ユニットを示し、 a は正の整数を示す。

化合物(IV)は、低分子量直鎖状不飽和炭化水素、ハロゲン化ビニル、有機酸のビニルエステル、ビニル芳香族化合物、アクリル酸およびメタクリル酸エステル類、 N -ビニル化合物、ビニルケイ素化合物、無水マレイン酸、マレイン酸およびフマル酸のエステル類を示す。

(18) 前記非フッ素系オリゴマーが一般式(V)で示され、前記フッ素系重合性単量体が化合物(II)から選ばれたものである特許請求の範囲第12項記載の電子写真感光体。



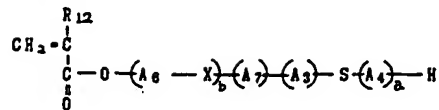
[R_{14} は水素原子またはアルキル基、 A_8 、 A_9 、 A_{10} はアルキレン鎖、シクロアルキレン鎖、置換または未置換のアリーレン鎖、



(R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} および R_{18} は水素原子、アルキル基あるいはアルキレン鎖によって R_{15} と R_{16} または R_{17} と R_{18} で環を形成してもよい)を示す]を示し、 a は正の整数、 b は0または正の整数を示す。

化合物(II)は、フッ素置換低分子量直鎖状不飽和炭化水素、フッ素置換ハロゲン化ビニル、フッ素置換有機酸のビニルエステル、フッ素置換アルキルビニルエーテル、アクリル酸およびメタクリル酸のフッ素置換アルキルエステルおよびアミド、アクリル酸およびメタクリル酸のフッ素置換芳香族含有エステルおよびアミド、フッ化無水マレイン酸、マレイン酸およびフマル酸のフッ素

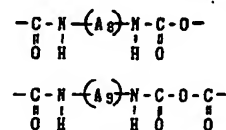
一般式(V)



式中、 R_{12} は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基を示し、 A_3 はアルキレン鎖、ハロゲン置換アルキレン鎖を示し、 A_4 は重合性単量体として、低分子量直鎖状不飽和炭化水素、ハロゲン化ビニル、有機酸のビニルエステル、ビニル芳香族化合物、アクリル酸およびメタクリル酸エステル類、 N -ビニル化合物、ビニルケイ素化合物、無水マレイン酸、マレイン酸およびフマル酸のエステル類の1種および2種以上が重合した繰り返し単位ユニットを示し、

A_6 はアルキレン鎖を示し、 X は $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}-$
 R_{13}

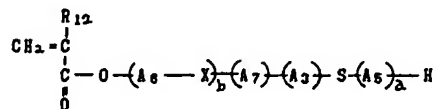
(R_{13} は水素原子またはアルキル基を示す)を示し、 A_7 は



置換アルキルエステル、 α -フッ化スチレンおよび α 、 β 、 β -フッ化スチレンを示す。

(19) 前記フッ素系オリゴマーが一般式(VI)で示され、前記非フッ素系重合性単量体が化合物(IV)から選ばれたものである特許請求の範囲第13項記載の電子写真感光体。

一般式(VI)

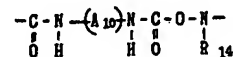
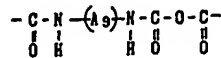
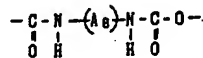


式中、 R_{12} は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基を示し、 A_3 はアルキレン鎖、ハロゲン置換アルキレン鎖を示し、 A_5 は重合性単量体として、フッ素置換低分子量直鎖状不飽和炭化水素、フッ素置換ハロゲン化ビニル、フッ素置換有機酸のビニルエステル、フッ素置換アルキルビニルエーテル、アクリル酸およびメタクリル酸のフッ素置換アルキルエステルおよびアミド、アクリル酸およびメタクリル酸のフッ素置換芳香族含有エステルおよびアミド、

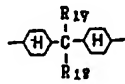
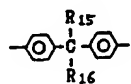
フッ化無水マレイン酸、マレイン酸およびフマル酸のフッ素置換アルキルエステル、 α -フッ化スチレンおよび α 、 β 、 β -フッ化スチレンの1種および2種以上が重合した繰り返し単位ユニットを示し、 A_8 はアルキレン鎖を示し、 X は $-O-$ 、

$-N-$
 R_{13} (R_{13} は水素原子またはアルキル基を示す)を示し、

A_7 は



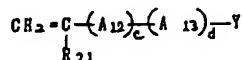
[R_{14} は水素原子またはアルキル基、 A_8 、 A_9 、 A_{10} はアルキレン鎖、シクロアルキレン鎖、置換または未置換のアリーレン鎖、



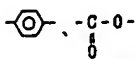
(R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} および R_{18} は水素原子、アルキル基あるいはアルキレン鎖によって R_{15} と R_{16}

ン、 α -オレフィン、アクリル酸およびメタクリル酸エステル類、 α -シアノアクリル酸および α -シアノメタクリル酸エステルの少なくとも1種が重合した繰り返し単位ユニットを示し、 R_{20} はアルキレン鎖、 m は0または正の整数、 n は正の整数を示し、 M はアルカリ金属を示す。

一般式 (VII)



式中、 R_{21} は水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、 A_{12} は $-O-$ 、 $-OC-$ 、 $-C-$ 、



を示し、 A_{13} は置換または未置換のアルキレン鎖を示し、 c および d は0または1であり、 Y はハロゲン原子を示す。

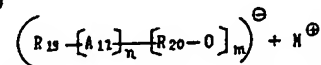
化合物 (II) は、フッ素置換低分子量直鎖状不飽和炭化水素、フッ素置換ハロゲン化ビニル、フッ素置換有機酸のビニルエステル、フッ素置換アルキルビニルエーテル、アクリル酸およびメタクリル酸のフッ素置換アルキルエステルおよびア

または R_{17} と R_{18} で環を形成してもよい)を示す]を示し、 a は正の整数、 b は0または正の整数を示す。

化合物 (IV) は、低分子量直鎖状不飽和炭化水素、ハロゲン化ビニル、有機酸のビニルエステル、ビニル芳香族化合物、アクリル酸およびメタクリル酸エステル類、 N -ビニル化合物、ビニルケイ素化合物、無水マレイン酸、マレイン酸およびフマル酸のエステル類を示す。

(20) 前記非フッ素系オリゴマーが片末端に重合性官能基を有し、かつ一定の繰り返し単位を有する一般式 (VII) で示されるリビングポリマー中間体と一般式 (VIII) で示される化合物との反応により形成されたものであり、前記フッ素系重合性単量体が化合物 (I) から選ばれたものである特許請求の範囲第12項記載の電子写真感光体。

一般式 (VII)



式中、 R_{19} は水素原子、アルキル基、アリール基を示し、 A_{11} はスチレン、 α -アルキルスチレ

ミド、アクリル酸およびメタクリル酸のフッ素置換芳香族含有エステルおよびアミド、フッ化無水マレイン酸、マレイン酸およびフマル酸のフッ素置換アルキルエステル、 α -フッ化スチレンおよび α 、 β 、 β -フッ化スチレンを示す。

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、電子写真感光体に関し、詳しくは耐湿性、機械的強度の優れた高耐久性の電子写真感光体に関する。

[従来の技術]

電子写真感光体には、適用される電子写真プロセスに応じた所定の感度、電気特性、光学特性を備えていることが要求されるが、さらに繰り返し使用される感光体にあつては、その感光体の表面層、即ち基体より最も離隔する層には、コロナ帯電、トナー現像、紙への転写、クリーニング処理などの電氣的、機械的外力が直接に加えられるため、それらに対する耐久性が要求される。

具体的には、摺擦による表面の摩耗や傷の発

生、また高湿下においてコロナ帯電時に発生するオゾンによる表面の劣化などに対する耐久性が要求されている。

一方、トナーの現像、クリーニングの繰り返しによる表面層へのトナー付着という問題もあり、これに対しては表面層のクリーニング性を向上することが要求されている。

上記のような表面層に要求される特性を満たすために種々の方法が検討されているが、その中でもフッ素系樹脂粉体を表面層中に分散させるという手段は効果的である。フッ素系樹脂粉体分散により表面層の摩擦係数が低下し、クリーニング性の向上、摩耗や傷に対する耐久性の向上などに作用する。

また表面層の撥水性、離型性も向上するため高湿下での表面劣化の防止に対しても有効である。

しかしながらフッ素系樹脂粉体分散においては、その分散性、凝集性に問題があり、均一で平滑な膜を形成することが困難であるため、得られた表面層は画像むらやピンホールなどの画像欠陥を

目的の第四は、表面の塗膜むらやピンホールがなく、かつ繰り返し電子写真プロセスにおいて残留電位の蓄積がなく常に高品位の画像が得られる電子写真感光体を提供することにある。

【問題点を解決するための手段、作用】

本発明者らは、上記目的に従って検討した結果、フッ素系グラフトポリマーの存在下、フッ素系樹脂粉体が分散された表面層を有する電子写真感光体が前述の要求に答えるものであることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、表面層がフッ素系樹脂粉体とフッ素系グラフトポリマーを含有していることを特徴とする電子写真感光体から構成される。

本発明に適用するフッ素系樹脂粉体は、四フッ化エチレン樹脂、三フッ化塩化エチレン樹脂、四フッ化エチレン六フッ化プロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、二フッ化二塩化エチレン樹脂およびそれらの共重合体の中か

有することが避けられなかった。

また、バインダー樹脂あるいは分散助剤の一部にはフッ素系樹脂粉体を均一に分散し、平滑な膜を形成するものもあるが、殆どの場合、水酸基、カルボキシル基、エーテル結合などを有するため、特に高温高湿下でキャリアトラップになって電子写真特性の劣化を引き起こし、実用に供せられるものが見い出せないのが現状である。

【発明が解決しようとする問題点】

本発明は前述の要求に答えるべき電子写真感光体を提供することにある。

即ち本発明の目的の第一は、擦損による表面の摩耗や傷の発生などに対して耐久性を有する電子写真感光体を提供することにある。

目的の第二は、高湿下においても安定で高品位な画像を得られる電子写真感光体を提供することにある。

目的の第三は、クリーニング性が良好で表面層へのトナーの付着のない電子写真感光体を提供することにある。

ら1種あるいはそれ以上が適宜選択されるが、特に四フッ化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂が好ましい。樹脂の分子量や粉体粒径は市販グレードから適宜選択して用いることができるが、特に低分子量グレードで、かつ一次粒子が1 μ 以下のものが好ましい。

表面層に分散されるフッ素系樹脂粉体の含有量は表面層固形分重量に基づいて1～50重量%が適当であり、特に2～30重量%が好ましい。

含有率が1重量%未満ではフッ素系樹脂粉体による表面層改質効果が十分でなく、一方、50重量%を超えると光透過性が低下し、かつキャリアの移動性も低下する。

本発明に適用するフッ素系グラフトポリマーは、片末端に重合性官能基を有し、かつ一定の繰り返し単位を有する分子量が1000～10000程度のオリゴマー（以下マクロマーと称す）と重合性単量体との共重合により得ることができる。フッ素系グラフトポリマーの構造は、

(i) 非フッ素系重合性単量体から合成した非

フッ素系マクロマーとフッ素系重合性単量体の共重合の場合、幹がフッ素系セグメントで枝が非フッ素系セグメント

(II) フッ素系重合性単量体から合成したフッ素系マクロマーと非フッ素系重合性単量体の共重合の場合、幹が非フッ素系セグメントで枝がフッ素系セグメント

となる。

フッ素系グラフトポリマーは、上記のようにフッ素系セグメントと非フッ素系セグメントがそれぞれ局在化しており、フッ素系セグメントがフッ素系樹脂粉体に、非フッ素系セグメントが添加された樹脂層に、それぞれ配向した機能分離形態をとっている。特にフッ素系セグメントが連続して配列しているため、フッ素系セグメントがフッ素系樹脂粉体に高密度で、かつ効率良く吸着し、さらに非フッ素系セグメントが樹脂層に配向するため、従来の分散剤には見られなかったフッ素系樹脂粉体の分散安定性向上効果が発現されているものである。

また、フッ素系グラフトポリマー自身の分子量も大きく影響を与え、10000~100000が好ましい範囲である。分子量が10000以下であると分散安定機能の発現が不十分であり、100000以上になると添加される表面層樹脂層との相溶性が減少するため、同様に分散安定機能が発現されなくなる。

フッ素系グラフトポリマー中におけるフッ素系セグメントの比率は5~90重量%が好ましく、10~70重量%がさらに好ましい。

フッ素系セグメントの比率が5重量%未満ではフッ素系樹脂粉体の分散安定機能が十分に発揮できず、90重量%を超えると添加される表面層樹脂層との相溶性が悪くなる。

フッ素系グラフトポリマーの添加量はフッ素系樹脂粉体に対して0.1~30重量%が適当であり、特に1~20重量%が好ましい。

添加量が0.1重量%未満ではフッ素系樹脂粉体の分散安定性効果が十分でなく、一方、30重量%を超えるとフッ素系グラフトポリマーがフッ

また、一般にフッ素系樹脂粉体は、分散剤の吸着体で存在しているものであるが、本発明のフッ素系グラフトポリマーを分散剤として用いることにより、1μ以下の一次粒子まで均一に分散されるものである。

このような機能分離効果を最大限に利用するためには、マクロマーの分子量を上記のように1000~10000程度に調節する必要がある。

即ち、分子量が1000未満であるとセグメントの長さが短かすぎるため、フッ素系セグメントの場合にはフッ素系樹脂粉体への吸着効率が減少し、また非フッ素系セグメントの場合には表面層樹脂層への配向が弱まり、いずれにおいてもフッ素系樹脂粉体の分散安定性が阻害される。

一方、分子量が10000を超えると添加される表面層樹脂層との相溶性が減少する。特にフッ素系セグメントにおいてこの現象は顕著であり、セグメントが樹脂層中で縮まったコイル状形態をとるため、フッ素系樹脂粉体に対する吸着活性点数が減少し、分散安定性が阻害される。

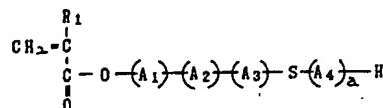
素系樹脂粉体に吸着して存在する以外にフリーの状態では表面層樹脂層内部に存在するようになり、繰り返し電子写真プロセスを行なったときに残留電位の蓄積が生じてくる。

以下に本発明に用いるフッ素系グラフトポリマーの好ましい具体例を示す。

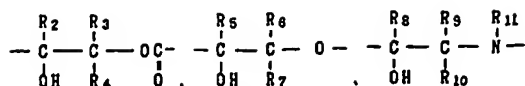
A-1

フッ素系グラフトポリマーが、片末端に重合性官能基を有し、かつ一定の繰り返し単位を有する一般式(I)で示される非フッ素系オリゴマーと、化合物(II)から選ばれるフッ素系重合性単量体との共重合体

一般式(I)



式中、R₁は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基、アリール基を示し、A₁はアルキレン鎖、ハロゲン置換アルキレン鎖を示し、A₂は



(R₂ ~ R₁₁は水素原子、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基を示す)を示し、A₃はアルキレン鎖、ハロゲン置換アルキレン鎖を示し、A₄は重合性単量体として、低分子量直鎖状不飽和炭化水素、ハロゲン化ビニル、有機酸のビニルエステル、ビニル芳香族化合物、アクリル酸およびメタクリル酸エステル類、N-ビニル化合物、ビニルケイ素化合物、無水マレイン酸、マレイン酸およびフマル酸のエステル類の1種および2種以上が重合した繰り返し単位ユニットを示し、aは正の整数を示す。

化合物(II)は、フッ素置換低分子量直鎖状不飽和炭化水素、フッ素置換ハロゲン化ビニル、フッ素置換有機酸のビニルエステル、フッ素置換アルキルビニルエーテル、アクリル酸およびメタクリル酸のフッ素置換アルキルエステルおよびアミド、アクリル酸およびメタクリル酸のフッ素置換芳香族含有エステルおよびアミド、フッ化無水マ

ド、フッ化無水マレイン酸、マレイン酸およびフマル酸のフッ素置換アルキルエステル、α-フッ化スチレンおよびα, β, β-フッ化スチレンの1種および2種以上が重合した繰り返し単位ユニットを示す。

R₁、A₁、A₂、A₃およびaは前記と同じ意味である。

化合物(IV)は、低分子量直鎖状不飽和炭化水素、ハロゲン化ビニル、有機酸のビニルエステル、ビニル芳香族化合物、アクリル酸およびメタクリル酸エステル類、N-ビニル化合物、ビニルケイ素化合物、無水マレイン酸、マレイン酸およびフマル酸のエステル類を示す。

A-1におけるマクロマーの合成は、英国特許第1,096,912号明細書に開示されているように、ラジカル重合により連鎖移動剤を用いて末端カルボン酸、アルコールなどのプレポリマーを合成し、エポキシ基との反応で二重結合を導入する方法によって達成される。

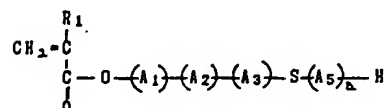
メチルメタクリレートのマクロマーの合成例を

レイン酸、マレイン酸およびフマル酸のフッ素置換アルキルエステル、α-フッ化スチレンおよびα, β, β-フッ化スチレンを示す。

A-2

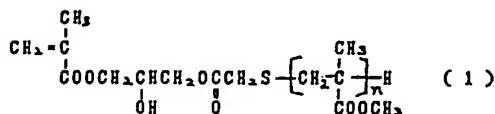
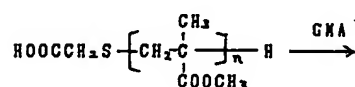
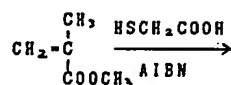
フッ素系グラフトポリマーが、片末端に重合性官能基を有し、かつ一定の繰り返し単位を有する一般式(III)で示されるフッ素系オリゴマーと、化合物(IV)から選ばれる非フッ素系重合性単量体との共重合体

一般式(III)



式中、A₅は重合性単量体として、フッ素置換低分子量直鎖状不飽和炭化水素、フッ素置換ハロゲン化ビニル、フッ素置換有機酸のビニルエステル、フッ素置換アルキルビニルエステル、アクリル酸およびメタクリル酸のフッ素置換アルキルエステルおよびアミド、アクリル酸およびメタクリル酸のフッ素置換芳香族含有エステルおよびアミ

下記合成式(I)に示す。



このようにして合成したメチルメタクリレートマクロマーとフッ素系重合性単量体を共重合すれば、特にフッ素系セグメント、枝に非フッ素系セグメント(メチルメタクリレートオリゴマー)を有するフッ素系グラフトポリマーを得ることができる。

フッ素系重合性単量体は、分子中にフッ素原子

を有し、かつ重合性官能基を有する化合物であれば良く、その官能基に応じた反応形態により重合される。

フッ素系重合性単量体の好ましい具体例を以下に示すが、使用できる化合物の範囲はここに挙げた範囲に何ら限定されるものではない。

フッ素系重合性単量体具体例

化合物 (No.)	構造式	化合物 (No.)	構造式
(1)	$\text{CH}_2=\text{CHF}$	(2)	$\text{CH}_2=\text{CF}_2$
(3)	$\text{CHF}=\text{CF}_2$	(4)	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
(5)	$\text{CF}_2=\text{CFOR}$	(6)	$\text{CF}_2=\text{CFORf}$
(7)	$\text{CF}_2=\text{CF-Rf}$	(8)	$\text{CF}_2=\text{CF-O-Rf}$
(9)	$\text{CH}_2=\text{CH-Rf}$	(10)	$\text{CH}_2=\text{CH-O-Rf}$
(11)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{ORf})=\text{C}(\text{Rf})=\text{C}(\text{Rf})$	(12)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{N-Rf})=\text{C}(\text{Rf})=\text{C}(\text{Rf})$
(13)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{ORf})=\text{C}(\text{Rf})=\text{C}(\text{Rf})$	(14)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{N-Rf})=\text{C}(\text{Rf})=\text{C}(\text{Rf})$
(15)	$\text{CF}_2=\text{CF}(\text{Rf})$		

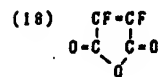
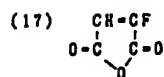
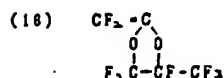
全に相溶しないまでも類似構造を有し両者間に少しでも親和性があるものを選択することが好ましい。

例えば、表面層樹脂層がポリ(メタ)アクリル酸エステル類であれば、非フッ素系重合性単量体としても(メタ)アクリル酸エステル類が好ましく、またポリスチレンやポリカーボネートの場合には、スチレン系化合物が選択されるのが好ましい。

前述のメチルメタクリレートマクロマーの合成において、メチルメタクリレートの代わりにフッ素系重合性単量体を用いれば、フッ素系マクロマーを得ることができ、このマクロマーと非フッ素系重合性単量体との共重合から枝がフッ素系セグメント、幹が非フッ素系セグメントのフッ素系グラフトポリマーを得ることができる。

B-1

フッ素系グラフトポリマーが、片末端に重合性官能基を有し、かつ一定の繰返し単位を有する一般式(V)で示される非フッ素系オリゴマーと

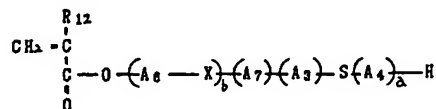


(上記化合物中、R₁は水素原子、ハロゲン原子またはメチル基を示し、R₂は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはニトリル基を示し、その数種類の組合せでもよく、kは1~4の整数、mは1~5の整数であり、k+m=5であり、Rfは少なくとも1個以上フッ素原子で置換されたアルキル基を示す。)

非フッ素系重合性単量体としては、低分子量直鎖状不飽和炭化水素、ハロゲン化ビニル、有機酸のビニルエステル、ビニル芳香族化合物、アクリル酸およびメタクリル酸エステル類、N-ビニル化合物、ビニルケイ素化合物、無水マレイン酸、マレイン酸およびフマル酸のエステル類などの1種または2種以上のものを用いることができるが、形成されたフッ素系グラフトポリマーが添加される表面層の樹脂層と相溶するもの、あるいは完

化合物(II)から選ばれるフッ素系重合性単量体との共重合体

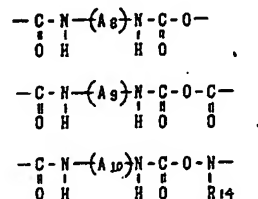
一般式(V)



式中、R₁₂は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基を示し、A₈はアルキレン鎖を示し、Xは-O-、-N-
R₁₃

(R₁₃は水素原子またはアルキル基を示す)を示し、bは0または正の整数を示し、

A₇は



[R₁₄は水素原子またはアルキル基、A₈、A₉、A₁₀はアルキレン鎖、シクロアルキレン鎖、環

換または未置換のアリーレン鎖、



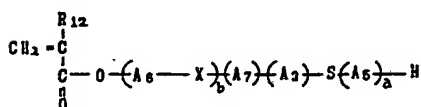
(R₁₅、R₁₆、R₁₇およびR₁₈は水素原子、アルキル基あるいはアルキレン鎖によってR₁₅とR₁₆またはR₁₇とR₁₈で環を形成してもよい)を示す]を示す。

A₃、A₄、aおよび化合物(II)は前記と同じ意味である。

B-2

フッ素系グラフトポリマーが、片末端に重合性官能基を有し、かつ一定の繰返し単位を有する一般式(VI)で示されるフッ素系オリゴマーと化合物(IV)から選ばれる非フッ素系重合性単量体との共重合体

一般式(VI)



式中、R₁₂、X、A₃、A₅、A₆、A₇、

マクロマーとフッ素系重合性単量体を共重合しても前記と同様に、幹にフッ素系セグメント、枝に非フッ素系セグメント(メチルメタクリレートオリゴマー)を有するフッ素系グラフトポリマーを得ることができる。

前述のメチルメタクリレートマクロマーの合成において、メチルメタクリレートの代わりにフッ素系重合性単量体を用いればフッ素系マクロマーを得ることができ、このマクロマーと非フッ素系重合性単量体との共重合から枝がフッ素系セグメント、幹が非フッ素系セグメントのフッ素系グラフトポリマーを得ることができる。

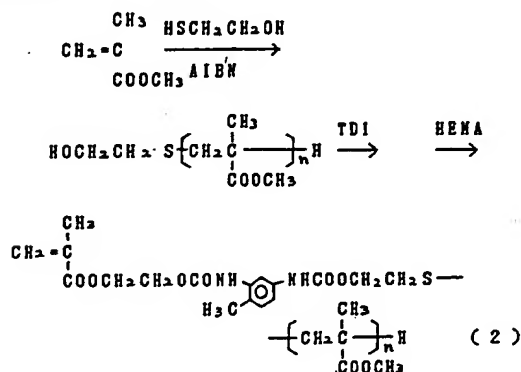
C-1

フッ素系グラフトポリマーが、片末端に重合性官能基を有し、かつ一定の繰返し単位を有する一般式(VII)で示されるリビングポリマー中間体と一般式(IV)で示される化合物との反応により形成された非フッ素系オリゴマーと化合物(II)から選ばれるフッ素系重合性単量体との共重合体一般式(VII)

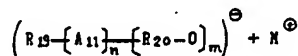
a、bおよび化合物(IV)は前記と同じ意味である。

B-1におけるマクロマーの合成は、米国特許第3,689,593号明細書に開示されているように、ラジカル重合により連鎖移動剤を用いて末端カルボン酸、アルコールなどのプレポリマーを合成し、イソシアナート基と反応させて二重結合を導入する方法によって達成される。

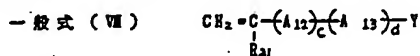
メチルメタクリレートのマクロマーの合成例を合成式(2)に示す。



このようにして合成したメチルメタクリレート



式中、R₁₉は水素原子、アルキル基、アリール基を示し、A₁₁はスチレン、α-アルキルスチレン、α-オレフィン、アクリル酸およびメタクリル酸エステル類、α-シアノアクリル酸およびα-シアノメタクリル酸エステルの少なくとも1種が重合した繰返し単位ユニットを示し、nは正の整数を示し、R₂₀はアルキレン鎖、mは0または正の整数を示し、Mはアルカリ金属を示す。



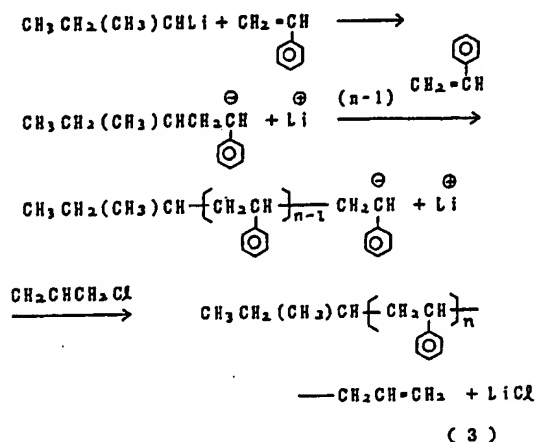
式中、R₂₁は水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、A₁₂は -O-、-OC-、-C(=O)-、

を示し、A₁₃は置換または未置換のアルキレン鎖を示し、cおよびdは0または1であり、Yはハロゲン原子を示す。

C-1におけるマクロマーの合成は、米国特許第3,7861,1'6号明細書や米国特許第3,928,255号明細書に開示されているよう

に、不飽和二重結合を有する化合物を停止剤として用いるアニオン重合方法を用いることにより達成される。

スチレンのマクロマーの合成例を合成式(3)に示す。



このように合成したスチレンマクロマーとフッ素系重合性単量体を共重合すれば、幹にフッ素系セグメント、枝に非フッ素系セグメント(スチレンオリゴマー)を有するフッ素系グラフトポリマー

属や紙、プラスチックなどの支持体上に導電性粒子を適当なバインダー樹脂に分散した導電層を設けた円筒状シリンドラまたはフィルムが用いられる。ただし、支持体自身が導電性の場合には、導電性支持体は導電層を設けなくてもよい。

これら導電性支持体の上にはバリアー機能と下引機能をもつ下引層(接着層)を設けることができる。

下引層は、感光層の接着性改良、脆工性改良、導電性支持体の保護、導電性支持体上の欠陥の被覆、導電性支持体からの電荷注入性改良、感光層の電氣的破壊に対する保護などのために形成される。下引層の材料としては、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、カゼイン、ポリアミド、共重合ナイロン、にかわ、ゼラチンなどが知られている。

これらはそれぞれに適した溶剤に溶解されて導電性支持体上に塗布される。その膜厚は0.2~

を得ることができる。

この場合、マクロマーの重合成分は形成されたフッ素系グラフトポリマーが添加される表面層の樹脂層と相溶するもの、あるいは完全に相溶しないまでも類似構造を有し、両者間に少しでも親和性があるものを選択することが必要である。

例えば、表面層樹脂層がポリ(メタ)アクリル酸エステル類であればマクロマー重合成分としても(メタ)アクリル酸エステル類が好ましく、またポリスチレンやポリカーボネートの場合にはスチレン系化合物が選択されるのが好ましい。

表面層を形成するためのバインダー樹脂は成膜性のある高分子であればよいが、単独でもある程度の硬さを有すること、キャリア輸送を妨害しないことなどの点からポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン、メタクリル酸エステル-スチレンコポリマー、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリスルホンなどが好ましい。

本発明の電子写真感光体を作成する場合、導電性支持体は、アルミニウム、ステンレスなどの金

2μ程度である。

電荷発生物質としては、シアニン系染料、アズレン系染料、スクヴァリウム系染料、ビリリウム系染料、チアビリリウム系染料、フタロシアニン系染料、アントアントロン系染料、ジベンズピレンキノロン系染料、ピラントロン系染料、モノアゾ染料、ジスアゾ染料、トリスアゾ染料などのアゾ系染料、インジゴ系染料、キナクリドン系染料、非対称キノシアニン、キノシアニンなどを用いることができる。

電荷輸送物質としては、ピレン、N-エチルカルバゾール、N-イソプロピルカルバゾール、N-メチル-N-フェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノチアジン、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノキサジン、p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラ

ゾン、*p*-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N- α -ナフチル-N-フェニルヒドラゾン、*p*-ピロリジノベンズアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン、1, 3, 3-トリメチルインドレニン- ω -アルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン、*p*-ジエチルベンズアルデヒド-3-メチルベンズチアゾリノン-2-ヒドラゾンなどのヒドラゾン類、2, 5-ビス(*p*-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1-フェニル-3-(*p*-ジエチルアミノスチリル)-5-(*p*-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[キノリル(2)]-3-(*p*-ジエチルアミノスチリル)-5-(*p*-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ビリジル(2)]-3-(*p*-ジエチルアミノスチリル)-5-(*p*-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[6-メトキシビリジル(2)]-3-(*p*-ジエチルアミノスチリル)-5-(*p*-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ビリジル(3)]-3-(*p*-ジエチルアミノスチリル)

スチリル)-6-ジエチルアミノベンズチアゾールなどのチアゾール系化合物、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタンなどのトリアリールメタン系化合物、1, 1-ビス(4-N, N-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)ヘプタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-N, N-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)エタンなどのポリアリールアルカン類、5-(4-ジフェニルアミノベンジリデン)-5Hジベンゾ[a, d]シクロヘプテン、1, 2-ベンゾ-3-(*d*-フェニルスチリル)-9- α -ブチルカルバゾールなどのスチルベン化合物などを用いることができる。

本発明の電子写真感光体の作成方法を電荷発生層上に電荷輸送層を積層する機能分離型感光体の場合を例として説明する。

前記の電荷発生物質を0.3~10倍量のバインダー樹脂および溶剤と共にホモジナイザー、超音波、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルなどの方法でよく分

-5-(*p*-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[レビジル(2)]-3-(*p*-ジエチルアミノスチリル)-5-(*p*-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ビリジル(2)]-3-(*p*-ジエチルアミノスチリル)-4-メチル-5-(*p*-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ビリジル(2)]-3-(α -メチル-*p*-ジエチルアミノスチリル)-5-(*p*-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(*p*-ジエチルアミノスチリル)-4-メチル-5-(*p*-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(α -ベンジル-*p*-ジエチルアミノスチリル)-5-(*p*-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、スピロピラゾリンなどのピラゾリン類、2-(*p*-ジエチルアミノスチリル)-8-ジエチルアミノベンズオキサゾール、2-(*p*-ジエチルアミノフェニル)-4-(*p*-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)オキサゾールなどのオキサゾール系化合物、2-(*p*-ジエチルアミノ

酸する。この分散液を前記下引層を塗布した導電性支持体上に塗布、乾燥し、0.1~1 μ 程度の塗膜を形成させる。

この例においては、表面層が電荷輸送層となるのでここにフッ素系樹脂粉体を分散する。

即ち、バインダー樹脂、フッ素系樹脂粉体およびフッ素系グラフトポリマーを溶剤と共にホモジナイザー、超音波、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルなどでよく分散し、これに電荷輸送物質とバインダー樹脂の溶液を添加し、所望の電荷輸送層分散液を調製する。

フッ素系グラフトポリマーはフッ素系樹脂粉体分散時に添加するほうがフッ素系樹脂粉体の安定性寄与の点で最も効果がある。

しかしながら、フッ素系樹脂粉体をあらかじめ分散しておいて、その後、フッ素系グラフトポリマーを添加してもよい。

電荷輸送物質とバインダー樹脂との混合割合は、2:1~1:4程度である。

溶剤としてはトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジクロルメタン、クロルベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素などの塩素系炭化水素類などが用いられる。

この溶液を塗布する際には、例えば浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、ブレードコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いることができ、乾燥は10～200℃、好ましくは20～150℃の範囲の温度で5分～5時間、好ましくは10分～2時間の範囲で送風乾燥または静止乾燥下で行なうことができる。形成する電荷輸送層の膜厚は10～30μ程度である。

また電荷発生層を電荷輸送層上に塗設する感光体の場合には電荷発生層が表面層になるので、ここにフッ素系グラフトポリマーで分散安定化されたフッ素系樹脂粉体が含有される。

この電荷発生層分散液は、電荷発生層に用いるバインダー樹脂中にフッ素系グラフトポリマーを

リレートにて末端二重結合を導入するマクロマー合成法をベースにして実施した。

このマクロマーが非フッ素系セグメントの場合には、フッ素系重合性単量体と共重合を行ない、またマクロマーがフッ素系セグメントの場合には、非フッ素系重合性単量体と共重合を行ない、フッ素系グラフトポリマーを合成した。

(1) フッ素系グラフトポリマー No. 1

(a) 末端メタクリレート型メチルメタクリレートマクロマーの合成

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計およびガス吹込口を取り付けたガラスフラスコにメチルメタクリレート（以下、MMAと略記する）を10部とアセトン（17.5%）ートルエン混合溶剤90部を仕込み、N₂導入後、還流下に重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（以下、AIBNと略記する）0.5部と連鎖移動剤としてチオグリコール酸0.35部を加えて重合を開始させた。その後、5時間の間にMMA90部を連続的に滴下し、またチオグリコール酸2.9

分散剤としてフッ素系樹脂粉体を分散させた分散液を前述のように調製した電荷発生物質の分散液に添加、混合する方法によって調製することができ、この分散液を電荷輸送層上に塗布して本発明の電子写真感光体を作成することができる。

感光層が保護層を有する場合には、保護層が感光層の表面層となり、この保護層中にフッ素系グラフトポリマーで安定化されたフッ素系樹脂粉体が含有される。

この保護層は前述のように保護層を形成する樹脂中にフッ素系グラフトポリマーで分散安定化されたフッ素系樹脂粉体の分散液を感光層上に塗布することによって形成することができる。

以下本発明を実施例によって詳細に説明する。

[実施例]

◎ フッ素系グラフトポリマー（A-1およびA-2）の合成

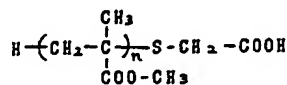
フッ素系グラフトポリマーの合成は、特開昭58-164656号公報に開示されているチオグリコール酸を連鎖移動剤とし、グリシジルメタク

部をトルエン10部に溶解して、30分毎、9回に分けて追加、同様にAIBN 1.5部を1時間毎、4回に分けて追加し、重合を行なった。

さらにその後、2時間還流して重合を終了し、下記構造式(1)のポリマー溶液を得た。

反応温度は77～87℃であった。反応液の一部をn-ヘキサンにて再沈、乾燥して酸価を測定したところ、0.350mg等量/gであった。

構造式(1)

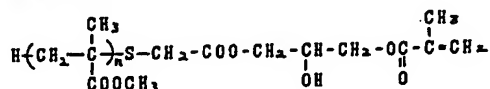


次に上記反応液からアセトンの一部を留去した後、触媒としてトリエチルアミン0.5%、重合開始剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル250ppmを添加し、酸価に対して1.2倍モルのグリシジルメタクリレートを加え、還流下（約110℃）に12時間反応させた。酸価の減少から求めた反応率は96%であった。

反応液を10倍量のn-ヘキサン中に投入、再沈させた後、80℃で減圧乾燥して、下記構造式

(II) のマクロモノマー 85 部を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフ(以下、GPC と略称する)によるポリスチレン換算分子量は、2780 (数平均) および 6350 (重量平均) であった。

構造式 (II)



(b) フルオロアルキルアクリレート(幹) /
メチルメタクリレート(枝) - グラフト
ポリマーの合成

(a) と同様の装置に上記構造式 (II) のマクロモノマー 70 部と下記構造式 (III) のフルオロアルキルアクリレート 30 部、トリフルオロトルエン ($\text{C}_6\text{H}_2\text{CF}_3$) 300 部、AIBN を 0.35 部を仕込み、 N_2 導入、還流下 (100°C) に、5 時間反応させた。

のフッ素系グラフトポリマーを得た。

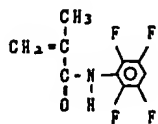
(II) フッ素系グラフトポリマー No. 2
No. 3

フルオロアルキルアクリレートの仕込量を変えて、上記 (I) と同じ操作によりフッ素系セグメント含有量 21% (No. 2)、61% (No. 3)、分子量各々 24000、18000 (数平均) のフッ素系グラフトポリマーを合成した。

(III) フッ素系グラフトポリマー No. 4

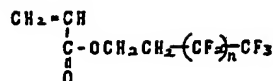
上記 (I) においてメチルメタクリレートをスチレンに、フルオロアルキルアクリレートを下記構造式 (IV) の 2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニルメタクリルアミド

構造式 (IV)



に代えて(仕込量は二重結合濃度が同じになるように調整)、その他は (I) と同じ装置および操作により、フッ素系セグメント含有量 25%、数

構造式 (III)



ただし、 $n = 4 \sim 12$ の混合物

(n の平均値は約 7)

この反応液を 10 倍量のメタノール中に投入、再沈させ、 80°C 減圧乾燥してグラフトポリマー 65 部を得た。

このものは GPC により単一のピークを示し、ポリスチレン換算分子量は 18500 (数平均) および 29400 (重量平均) であった。

また内部標準物質としてトルフルオロトルエンを加えて、 CDCl_2 溶媒にて $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定し、トリフルオロトルエンの H と、ポリマー中の MMA 単位中の $-\text{O}-\text{CH}_3$ の H とのピーク面積比から、グラフトポリマー中の MMA 単位の含有量を求めたところ 60% であった。残り 40% をフルオロアルキルアクリレートとした。

かくしてフッ素系セグメントの含有量が 40%

平均分子量 36000 のフッ素系グラフトポリマーを合成した。

このときのスチレンマクロマーの分子量は 7000 であった。

(IV) フッ素系グラフトポリマー No. 5

上記 (I) - (a) におけるメチルメタクリレートを (I) - (b) のフルオロアルキルアクリレートに代え、(I) - (a) と同様の反応条件下で数平均分子量 6600 のフッ素系マクロマーを合成した。さらに上記 (I) - (b) のフルオロアルキルアクリレートに代えてメチルメタクリレートをを用い、(I) - (b) と同様の条件下で枝がフッ素系セグメントからなるフッ素系グラフトポリマーを合成した。

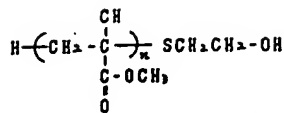
フッ素系セグメントの含有量は 25%、数平均分子量は 42000 であった。

(V) フッ素系グラフトポリマー No. 6

上記 (I) - (a) におけるチオグリコール酸に代えて 2-メルカプトエタノール 2.4 部を用い、他は (I) - (a) と同様にして下記構造式

(V) のポリマー溶液を得た。

構造式 (V)



さらに、(I) - (a) と同様にしてグリシジルメタクリレートと反応させマクロマーを合成した。GPC によるポリスチレン換算分子量は 3250 (数平均) および 7800 (重量平均) であった。

次に (I) - (b) と同様にして幹がフルオロアルキルアクリレート、枝がメチルメタクリレートのグラフトポリマーを合成した。

フッ素系セグメント含有量は 30%、数平均分子量 32000 であった。

(VI) フッ素系グラフトポリマー No. 7

上記 (I) - (a) におけるチオグリコール酸に代えて 2-アミノエチルメルカプタン 2.4 部を用い、メチルメタクリレートの代わりにスチレンを同量用い、他は (I) - (a) と同様にして

を連鎖移動剤とし、トリレンジイソシアナートおよび 2-ヒドロキシエチルメタクリレートを用いて末端二重結合を導入するマクロマー合成法をベースに行なった。

このマクロマーが非フッ素系セグメントの場合にはフッ素系重合性単量体と共重合を行ない、また、マクロマーがフッ素系セグメントの場合には非フッ素系重合性単量体と共重合を行ないフッ素系グラフトポリマーを得た。

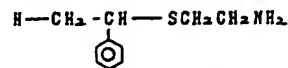
(VII) フッ素系グラフトポリマー No. 8

(a) 末端メタクリレート型メチルメタクリレートマクロマーの合成

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計およびガス吹込口を取り付けたガラスフラスコに MMA 10 部とアセトン (17.5%) - トルエン混合溶剤 85 部を仕込み、N₂ 導入後、還流下に重合開始剤として AIBN を 0.5 部と連鎖移動剤として 2-メルカプトエタノール 0.27 部を加えて重合を開始させた。その後、5 時間の間に MMA 90 部を連続的に滴下し、また 2-メルカプ

下記構造式 (VI) のポリマー溶液を得た。

構造式 (VI)



次に (I) - (a) と同様にしてグリシジルメタクリレートと反応させマクロマーを合成した。

GPC によるポリスチレン換算分子量は 3450 (数平均) および 7700 (重量平均) であった。

次に (I) - (b) と同様にして幹がフルオロアルキルアクリレート、枝がメチルメタクリレートのグラフトポリマーを合成した。

フッ素系セグメント含有量は 32%、数平均分子量 46000 であった。

◎ フッ素系グラフトポリマー (B-1 および B-2) の合成

フッ素系グラフトポリマーの合成は、特開昭 58-164656 号公報に開示されているマクロマー合成法や米国特許第 3,689,593 号明細書に開示されている 2-メルカプトエタノール

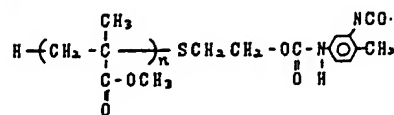
トエタノール 2.4 部をトルエン 8 部に溶解して、30 分毎、9 回に分けて追加、同様に AIBN 1.5 部を 1.5 時間毎、3 回に分けて追加し、重合を行なった。

さらにその後、2 時間還流して重合を終了し、前記構造式 (V) のポリマー溶液を得た。

反応温度は 77~88℃ であった。

次に、上記ポリマー溶液に 2,4-トリレンジイソシアナート 6.0 部、ジブチル錫ジラウレート 0.35 部を添加し、78~82℃ で 30 分間反応を行ない、下記構造式 (VII) の末端イソシアナートポリマー溶液を得た。

構造式 (VII)

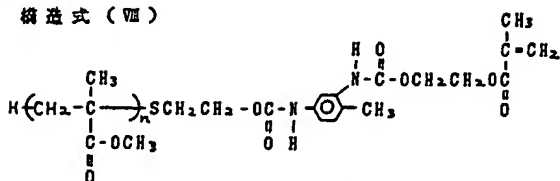


さらに 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 4.45 部を添加し、78~82℃ で 1 時間反応を行なった。

その後、反応液を 10 倍量の n-ヘキサン中に

投入、沈殿させた後、80℃で減圧乾燥して下記構造式(Ⅳ)のマクロマー94部を得た。

構造式(Ⅳ)



GPCによるポリスチレン換算分子量は3040(数平均)および6850(重量平均)であった。

(b) フルオロアルキルアクリレート(幹) /
メチルメタクリレート(枝) - グラフト
ポリマーの合成

(a) と同様の装置に上記構造式(Ⅳ)のマクロマーを70部と前記構造式(Ⅲ)のフルオロアルキルアクリレート30部、トリフルオロトルエン($C_6H_3F_3$)300部、AIBN0.35部を仕込み、 N_2 導入、還流下(約100℃)に5時間反応させた。

この反応液を10倍量のメタノール中に投入、

ビニルモノマー：スチレン

連鎖移動剤：2-メルカプトアミノエタン

イソシアナート化合物：1,6-ヘキサメチレン
ジイソシアナート

末端ビニル導入モノマー：2-ヒドロキシエチル
メタクリレート

数平均分子量：2130

幹セグメント

構成ビニルモノマー：フルオロアルキルアクリ
レート(No.1と同一品)

フッ素系グラフトポリマーの物性

数平均分子量：44200

フッ素系セグメント含有量：22wt%

フッ素系グラフトポリマー No.10

マクロマー構成成分

ビニルモノマー：

メチルメタクリレート/スチレン

(重量比20/80)

連鎖移動剤：3-メルカプトプロピオン酸

再沈させ、80℃で減圧乾燥してグラフトポリマー62部を得た。

このものはGPCにより単一のピークを示し、ポリスチレン換算分子量は20500(数平均)および32000(重量平均)であった。

また内部標準物質としてトリフルオロトルエンを加えて $CDCl_3$ 溶媒にて ^1H-NMR スペクトルを測定し、トリフルオロトルエンのHとポリマー中のMMA単位中の $-O-CH_3$ とのピーク面積比からグラフトポリマー中のMMA単位の含有量を求めたところ72%であった。残り28%をフルオロアルキルアクリレートとした。

かくして、フッ素系セグメントの含有量が28%のフッ素系グラフトポリマーNo.8を得た。

(Ⅳ) その他のフッ素系グラフトポリマー

下記原料を用い、上記合成法に準じて各種フッ素系グラフトポリマー(No.9~13)を合成した。

フッ素系グラフトポリマー No.9

マクロマー構成成分

イソシアナート化合物：2,4-TDI

末端ビニル導入モノマー：メタクリル酸

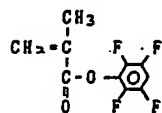
数平均分子量：3170

幹セグメント

構成ビニルモノマー：

2,3,4,5-テトラフルオロフェニル

メタクリレート



フッ素系グラフトポリマーの物性

数平均分子量：60800

フッ素系セグメント含有量：10wt%

フッ素系グラフトポリマー No.11

マクロマー構成成分

ビニルモノマー：スチレン

連鎖移動剤：2-メルカプトエタノール

イソシアナート化合物：

4,4'-ジフェニルメタン

ジイソシアナート

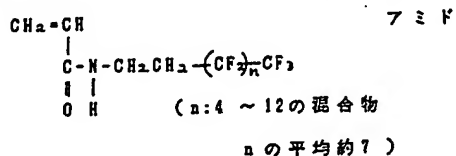
末端ビニル導入モノマー：2-アミノエチル

メタクリレート

数平均分子量：6620

幹セグメント

構成ビニルモノマー：フルオロアルキルアクリル



フッ素系グラフトポリマーの物性

数平均分子量：84600

フッ素系セグメント含有量：28wt%

フッ素系グラフトポリマー No. 12

マクロマー構成成分

ビニルモノマー：フルオロアルキルアクリレート

連鎖移動剤：2-メルカプトエタノール

イソシアナート化合物：

4,4'-ジフェニルメタン
ジイソシアナート

フッ素系グラフトポリマーの物性

数平均分子量：19400

フッ素系セグメント含有量：43wt%

◎ フッ素系グラフトポリマー (C-1) の合成

フッ素系グラフトポリマーの合成は米国特許第3,786,116号明細書や米国特許第3,928,255号明細書に開示されている不飽和二重結合を有する化合物を停止剤として用いるアニオン重合方法によるマクロマー合成法をベースに行なった。これらマクロマーとフッ素系重合性単量体との共重合からフッ素系グラフトポリマーが得られる。

(ix) フッ素系グラフトポリマー No. 14

(a) 末端ビニルスチレンマクロマーの合成

ステンレス製反応器に脱水処理したベンゼン80部を入れる。40℃に昇温しジフェニルエチレンを1滴添加する。ト-ブチルリチウムの12%ペンタン溶液を30ml、さらにスチレン321部を加え40℃、30分間反応を行なう。

末端ビニル導入モノマー：2-アミノエチル

メタクリレート

数平均分子量：3920

幹セグメント

構成ビニルモノマー：スチレン

フッ素系グラフトポリマーの物性

数平均分子量：57300

フッ素系セグメント含有量：15wt%

フッ素系グラフトポリマー No. 13

マクロマー構成成分

ビニルモノマー：フルオロアルキルアクリレート

連鎖移動剤：3-メルカプトプロピオン酸

イソシアナート化合物：

イソホロンジイソシアナート

末端ビニル導入モノマー：

3-ヒドロキシプロピルメタクリレート

数平均分子量：1860

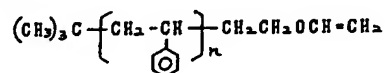
幹セグメント

構成ビニルモノマー：メチルメタクリレート

次いで、ビニル-2-クロロエチルエーテル8mlを添加し、反応を停止させる。この反応液をメタノール中に滴下し、ポリマーを再沈させる。

遠別後、80℃にて減圧乾燥し、下記の構造式(IX)のスチレンマクロマーを得た。

構造式 (IX)



GPCによるポリスチレン換算分子量は数平均で6400であった。

(b) フルオロアクリレート (幹) /

スチレン (枝) - グラフトポリマーの合成

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計およびガス吹込口を取り付けたガラスフラスコに上記構造式(IX)のスチレンマクロマー70部と前記構造式(III)のフルオロアクリレート30部、トリフルオロトルエン(C₆H₂CF₃)280部、AIBNを0.35部を仕込み、N₂導入、還流下(約100℃)に5時間反応させた。

この反応液を10倍量のメタノール中に投入、

再沈させ、80℃で減圧乾燥してグラフトポリマーを得た。GPCによる分子量は数平均で48300であった。

また、内部標準物質としてトリフルオロトルエンを加えて、CDCl₃ 溶剤にて¹H-NMRスペクトルを測定し、トリフルオロトルエンのHとポリマー中のスチレン単位中の芳香環Hとのピーク面積比からグラフトポリマー中のスチレン単位の含有量を求めたところ、72%であった。

残り28%をフルオロアルキルアクリレートとした。

かくしてフッ素系セグメントの含有量が28%のフッ素系グラフトポリマーNo. 14を得た。
(x) その他のフッ素系グラフトポリマー

下記原料を用い、上記合成法に準じて各種フッ素系グラフトポリマー (No. 15~19) を合成した。

フッ素系グラフトポリマー No. 15

マクロマー構成成分

ビニルモノマー: α-メチルスチレン

数平均分子量: 72500

フッ素系セグメント含有量: 41wt%

フッ素系グラフトポリマー No. 17

マクロマー構成成分

ビニルモノマー: スチレン

停止剤: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

数平均分子量: 24100

幹セグメント

構成フッ素系ビニルモノマー:

2, 3, 5, 6-テトラフルオロ
フェニルメタクリレート (前出)

フッ素系グラフトポリマーの物性

数平均分子量: 28600

フッ素系セグメント含有量: 18wt%

フッ素系グラフトポリマー No. 18

マクロマー構成成分

ビニルモノマー: α-メチルスチレン

停止剤: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

停止剤: $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

数平均分子量: 4370

幹セグメント

構成フッ素系ビニルモノマー: フルオロアルキル
アクリレート

フッ素系グラフトポリマーの物性

数平均分子量: 56300

フッ素系セグメント含有量: 24wt%

フッ素系グラフトポリマー No. 16

マクロマー構成成分

ビニルモノマー: α-シアノエチルアクリレート

停止剤: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$

数平均分子量: 6480

幹セグメント

構成フッ素系ビニルモノマー: フルオロアルキル
アクリレート

(No. 1 と同一品)

フッ素系グラフトポリマーの物性

数平均分子量: 3850

幹セグメント

構成フッ素系ビニルモノマー:

フルオロアルキルアクリルアミド

(前出)

フッ素系グラフトポリマーの物性

数平均分子量: 49400

フッ素系セグメント含有量: 12wt%

フッ素系グラフトポリマー No. 19

マクロマー構成成分

ビニルモノマー: メチルメタクリレート

停止剤: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$

数平均分子量: 2870

幹セグメント

構成フッ素系ビニルモノマー: フルオロアルキル
ビニルエーテル



(n:4~12の混合物、nの平均約7)

フッ素系グラフトポリマーの物性

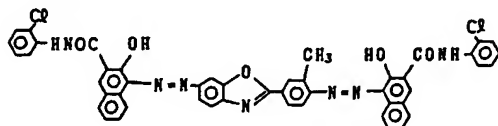
数平均分子量: 38600

フッ素系セグメント含有量: 37wt%

実施例1

80mmφ×300mmのアルミニウムシリンドーを導電性支持体とし、これにポリアミド(商品名アミランCM-4000、東レ製)の5%メタノール溶液を被覆塗布し、1μ厚の下引層を設けた。

次に下記構造式のジスアゾ顔料を10部(重量部、以下同様)、



ポリビニルブチラール(商品名エスレックBM-

合し、電荷輸送層溶液を調製した。

また前記フッ素系グラフトポリマーNo. 8、同No. 14を用いて前記と同様に電荷輸送層溶液をそれぞれ調製した。

この電荷輸送層溶液中のポリ四フッ化エチレン粉体の平均粒径は粒度分布測定機(CAPA-500、鶴堀場製作所製)によるの測定の結果、それぞれ、0.45μ、0.46μ、0.48μであった。

この溶液を上記電荷発生層上に塗布し、110℃、90分間熱風乾燥して、18μの電荷輸送層を形成した。

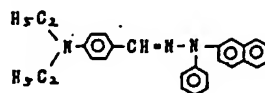
こうして作成した電子写真感光体をそれぞれ、試料1、試料2、試料3とする。

上記各試料の電荷輸送層表面は均一で平滑であった。この表面層の平均面粗さは、0.2μ以下であり、フッ素系樹脂粉体が含有されていない電荷輸送材料とバインダー樹脂から形成される電荷輸送層表面の平均粗さと同等であった。

比較のため、フッ素系グラフトポリマーを添加

2、積水化学製) 5部およびシクロヘキサノン50部を1mmφガラスビーズを用いたサンドミルで20時間分散した。この分散液にメチルエチルケトン70~120(適宜)部を加えて、前記下引層上に塗布し、膜厚0.20μの電荷発生層を形成した。

次にポリメチルメタクリレート(商品名ダイナールBR-85、三菱レーヨン製)10部、ポリ四フッ化エチレン(商品名ルブロンL-2、ダイキン工業製)10部および前記フッ素系グラフトポリマーNo. 1の0.5部をモノクロルベンゼン40部、テトラヒドロフラン30部中に溶解し、ステンレス製ボールミルにて48時間分散した。得られた分散液10部に対して、下記構造式のヒドラゾン化合物10部と



上記ポリメチルメタクリレート10部をモノクロルベンゼン60部に溶解した樹脂溶液70部を混

しない材料を用い、他は上記と同様にして電子写真感光体を作成した。これを試料(比較)4とする。

試料4は、表面層のポリ四フッ化エチレン粉体の凝集が甚だしく、画像評価に値しない状態であった。

一方、ポリ四フッ化エチレンとフッ素系グラフトポリマーを添加せず、他は上記と同様にして電子写真感光体を作成した。これを試料(比較)5とする。

上記各試料に対して、-5.5KVコロナ荷電、画像露光、乾式トナー現像、普通紙への転写、シリコンゴムクリーニングローラー、ウレタンゴムブレード、前露光からなる電子写真プロセスにて30,000枚の耐久性評価を行なった。結果を示す。

	フッ素系グラフト ポリマーNo.		初期画像
試料 1	1		良好
" 2	8		良好
" 3	14		良好

" 4	—	全面黒ボチ
" 5	—	良 好

23℃ 55% R.H耐久 32.5℃ 80% R.H耐久

試料 1	3万枚まで	3万枚まで
	高品位安定画像	高品位安定画像
" 2	3万枚まで	3万枚まで
	高品位安定画像	高品位安定画像
" 3	3万枚まで	3万枚まで
	高品位安定画像	高品位安定画像
" 4	評価に値せず	評価に値せず
" 5	1万枚で擦傷 2万枚で表面に トナー融着	8千枚で 画像流れ発生

実施例2

80mmφ×300mmのアルミニウムシリンドーを導電性支持体とし、これにポリアミド（商品名アミランCM-8000、東レ製）の5%メタノール溶液を浸漬塗布し、1μ厚の下引層を

同No. 15を用いて前記と同様に電荷輸送層溶液をそれぞれ調製した。

この電荷輸送層溶液中のポリフッ化ビニリデン粉体の平均粒径は、それぞれ、0.42μ、0.45μ、0.48μであった。

この溶液を上記電荷発生層上に塗布し、110℃、90分間熱風乾燥して、20μの電荷輸送層を形成した。

こうして作成した電子写真感光体をそれぞれ、試料6、試料7、試料8とする。

表面粗さは0.2μ以下であった。

比較のため、フッ素系グラフトポリマーを添加しない材料を用い、他は上記と同様にして電子写真感光体を作成した。これを試料（比較）9とする。

試料9は、表面層のポリフッ化ビニリデン粉体の凝集が甚だしく、画像評価に値しない状態であった。

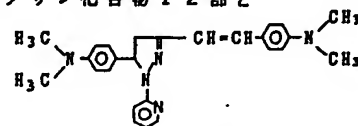
一方、ポリフッ化ビニリデンとフッ素系グラフトポリマーを添加せず、他は上記と同様にして電

荷輸送層を形成した。

次に実施例1と同じ材料および方法にて電荷発生層を形成した。

次に、ビスフェノールZ型ポリカーボネート（三菱ガス化学製）10部、ポリフッ化ビニリデン（商品名カイナK-301F、ペンワルド社製）20部および前記フッ素系グラフトポリマー3部をシクロヘキサノン50部、テトラヒドロフラン20部中に溶解し、1mmφガラスビーズを用いたサンドミルにて20時間分散した。

得られた分散液10部に対して、下記構造式のピラゾリン化合物12部と



上記ビスフェノールZ型ポリカーボネート10部をシクロヘキサノン40部、テトラヒドロフラン20部中に溶解した樹脂溶液70部を混合し、電荷輸送層溶液を調製した。

また前記フッ素系グラフトポリマーNo. 9、

子写真感光体を作成した。これを、試料（比較）10とする。

上記各試料に対して、-5.5KVコロナ帯電、画像露光、乾式トナー現像、普通紙への転写、ウレタンゴムブレードによるクリーニングおよびシリコンゴムクリーニングローラー、前露光からなる電子写真プロセスにて30,000枚の耐久性評価を行なった。結果を示す。

	フッ素系グラフト ポリマーNo.	初期画像
試料 6	4	良 好
" 7	9	良 好
" 8	15	良 好
" 9	—	全面黒ボチ
" 10	—	良 好

23℃ 55% R.H耐久 32.5℃ 80% R.H耐久

試料 6	3万枚まで	3万枚まで
	高品位安定画像	高品位安定画像
" 7	3万枚まで	3万枚まで

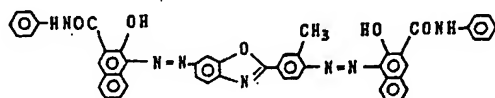
	高品位安定画像	高品位安定画像
" 8	3万枚まで	3万枚まで
	高品位安定画像	高品位安定画像
" 9	評価に値せず	評価に値せず
" 10	6千枚で	5千枚で
	トナー融着	画像流れ発生

実施例3

実施例1で用いたヒドラゾン化合物10部と
スチレン/メチルメタクリレート共重合体(商品
名エスチレンMS-200、新日本製鉄製)
10部をモノクロルベンゼン60部に溶解した。

この溶液を実施例と同様に下引層を塗工し
た80mmφ×300mmのアルミニウムシリン
ダー上に浸漬塗布し、100℃、1時間の乾燥を
して、12μの電荷輸送層を形成した。

次に下記構造式のジスアゾ顔料を10部、



0.50μ、0.54μであった。

作成した電子写真感光体を試料11、試料12
、試料13とする。表面粗さは、それぞれ0.2
μ以下であった。

比較のため、フッ素系グラフトポリマーを添加
しない材料を用い、他は上記と同様に電子写
真感光体を作成した。これを試料(比較)14と
する。

試料14は、表面層のポリ三フッ化塩化エチレン
粉体の凝集が甚だしく、画像評価に値しない状
態であった。

一方、ポリ三フッ化塩化エチレンとフッ素系グ
ラフトポリマーを添加せず、他は上記と同様にし
て電子写真感光体を作成した。

これを試料(比較)15とする。

各試料を、+5.6KVコロナ帯電、画像露光
、乾式トナー現像、普通紙への転写、ウレタンゴ
ムブレードによるクリーニング工程、前露光を有
する電子写真複写機に取り付けて10,000枚
の耐久性評価を行なった。結果を示す。

ポリ三フッ化塩化エチレン(ダイキン工業製)
5部およびこの分散液にメチルエチルケトン70
~120(適宜)部を加えて、前記下引層上に塗
布し、膜厚0.20μの電荷発生層を形成した。

次にポリメチルメタクリレート(商品名ダイヤ
ナールBR-85、三菱レーヨン製)10部、
ポリ四フッ化エチレン(商品名ルブロンL-2、
ダイキン製)10部および前記フッ素系グラフ
トポリマーNo.2の1部を上記スチレン/メチ
ルメタクリレート共重合体の10wt%シクロヘ
キサノン溶液100部の中へ添加し、ステンレス
製ボールミルにて50時間分散した。この溶液を
上記電荷輸送層上に突き上げ塗布して、100℃
、20分間乾燥して、2μ厚の電荷発生層を形成
した。

また前記フッ素系グラフトポリマーNo.10
、同No.16を用いて前記と同様に電荷発生層
を形成した。

この電荷発生層溶液中のポリ三フッ化塩化エチ
レン粉体の平均粒径は、それぞれ、0.52μ、

	フッ素系グラフト ポリマーNo.	初期画像
試料11	2	良好
" 12	10	良好
" 13	16	良好
" 14	—	全面黒ボチ
" 15	—	良好

	23℃ 55% R.H耐久	32.5℃ 80% R.H耐久
試料11	1万枚まで 高品位安定画像	1万枚まで 高品位安定画像
" 12	1万枚まで 高品位安定画像	1万枚まで 高品位安定画像
" 13	1万枚まで 高品位安定画像	1万枚まで 高品位安定画像
" 14	評価に値せず	評価に値せず
" 15	3千枚で摺擦傷	2千枚で 画像流れ発生

実施例4

アルミニウムクロライドフタロシアニン1部、

ポリサルホン（商品名コーデルポリサルホンP-3500、日産化学製）10部、ポリ四フッ化エチレン／六フッ化プロピレン共重合体（ダイキン工業製）7部および前記フッ素系グラフトポリマーNo. 3の2部をモノクロルベンゼン40部、テトラヒドロフラン10部と共に1mmφガラスビーズを用いたサンドミルにて20時間分散し、これに実施例2で用いたピラゾリン化合物6部を添加した溶液を調製した。

また前記フッ素系グラフトポリマーNo. 11、同No. 17を用いて前記と同様に溶液を調製した。

この溶液のポリ四フッ化エチレン／六フッ化プロピレン共重合体粉体の平均粒径は、それぞれ、0.38μ、0.46μ、0.48μであった。

この溶液を、実施例2と同様にして下引層を塗布した80mmφ×300mmのアルミニウムシリンドー上に模染塗布、乾燥して、14μの感光層を設けた。表面粗さは0.2μ以下であった。

作成した電子写真感光体をそれぞれ、試料16

“17	11	良好
“18	17	良好
“19	—	全面黒ボチ
“20	—	良好

	23℃ 55% R.H耐久	32.5℃ 80% R.H耐久
試料16	1万枚まで 高品位安定画像	1万枚まで 高品位安定画像
“17	1万枚まで 高品位安定画像	1万枚まで 高品位安定画像
“18	1万枚まで 高品位安定画像	1万枚まで 高品位安定画像
“19	評価に値せず	評価に値せず
“20	1千枚で トナー融着	1千5百枚で 画像流れ発生

実施例5

ビスフェノールZ型ポリカーボネート（前出）10部およびポリフッ化ビニル（ダイキン製）20部および前記フッ素系グラフトポリマー

、試料17、試料18とする。

比較のため、フッ素系グラフトポリマーを添加しない材料を用い、他は上記と同様にして電子写真感光体を作成した。これを試料（比較）19とする。

試料19は、表面層のポリ四フッ化エチレン／六フッ化プロピレン共重合体粉体の凝集が甚だしく、画像評価に値しない状態であった。

一方、ポリ四フッ化エチレン／六フッ化プロピレン共重合体粉体とフッ素系グラフトポリマーを添加せず、他は上記と同様にして電子写真感光体を作成した。

これを試料（比較）20とする。

上記各試料に対して、-5.5KVコロナ帯電、画像露光、乾式トナー現像、普通紙への転写、ウレタンゴムブレードによるクリーニング工程、前露光からなる電子写真プロセスにて、10,000枚の耐久性評価を行なった。結果を示す。

	フッ素系グラフト ポリマーNo.	初期画像
試料16	3	良好

No. 5の3部を用いて実施例2と同様にして分散液を調製した。

得られた分散液90部に対し、上記ポリカーボネート20部をシクロヘキサノン40部、テトラヒドロフラン20部中に溶解した樹脂溶液70部を混合し、保護層溶液を調製した。

また前記フッ素系グラフトポリマーNo. 12、同No. 18を用いて前記と同様に保護層溶液を調製した。この溶液中のポリフッ化ビニル粉体の平均粒径はそれぞれ、0.45μ、0.47μ、0.48μであった。

この保護層溶液を実施例2で作成した試料（比較）10の表面層上に突き上げ塗布し、100℃、30分間熱風乾燥して、3μの保護層を形成した。表面粗さは0.2μ以下であった。

上記作成された電子写真感光体を、それぞれ、試料21、試料22、試料23とする。

各試料を実施例2と同様にして30,000枚の耐久試験を行なったが、23℃、55% R.H、32.5℃、90% R.Hとも30,000枚

まで高品位で安定な画像が得られた。

実施例6

ポリメチルメタクリレート(商品名ダイアナールBR-85、三愛レーヨン製)6部、ポリニフ化二塩化エチレン(ダイキン工業製)10部および前記フッ素系グラフトポリマーNo.6の0.5部をモノクロルベンゼン40部、テトラヒドロフラン30部中に溶解し、ステンレス製ボールミルにて48時間分散した。

得られた分散液に対し、実施例1で用いたヒドラゾン化合物6部を溶解し、電荷輸送層溶液を調製した。

この電荷輸送層溶液を実施例1と同様にして形成した電荷発生層上に塗布し、電子写真感光体を作成した。電荷輸送層溶液中のポリニフ化二塩化エチレン粉体の平均粒径は0.48μであり、得られた電荷輸送層表面は均一かつ平滑で、平均面粗さは0.2μ以下であった。

これを試料24とする。

この試料を実施例1と同様にして30,000

フッ化プロピレン共重合体の含有量が0.5wt%および60wt%の電荷輸送層溶液を調製し、上記同様に電子写真感光体を作成し、耐久性評価を行なった。

その結果は、フッ化ビニリデン/六フッ化プロピレン共重合体の含有量が0.5wt%の電子写真感光体は、23℃、55%R.H耐久では6500枚でトナー融着が発生し、32.5℃、90%R.H耐久では5000枚から画像流れが発生した。

一方、上記共重合体含有量が60wt%の電子写真感光体は、上記四環境条件とも30,000枚までトナー融着や画像流れは発生しなかったが、キャリアの移動性低下による明部電位の増加に伴う黒カブリが、10,000程度から発生した。

[発明の効果]

本発明の電子写真感光体は、フッ素系樹脂粉体とフッ素系グラフトポリマーを表面層に含有せしめたことにより、フッ素系樹脂粉体が均一に分散

枚の耐久試験を行なったが23℃、55%R.H、32.5℃、90%R.Hとも30,000枚まで高品位で安定な画像が得られた。

実施例7

フッ素系グラフトポリマーNo.4に代えて、前記フッ素系グラフトポリマーNo.7を、ポリフッ化ビニリデンに代えて、フッ化ビニリデン/六フッ化プロピレン共重合体を用いた他は、実施例2と全く同様の方法で電子写真感光体を作成した。

電荷輸送層溶液中のフッ化ビニリデン/六フッ化プロピレン共重合体粉体の平均粒径は0.49μであり、得られた電荷輸送層表面は均一かつ平滑で、平均面粗さは0.2μ以下であった。

これを試料25とする。

この試料を実施例2と同様にして30,000枚の耐久試験を行なったが23℃、55%R.H、32.5℃、90%R.Hとも30,000枚まで高品位で安定な画像が得られた。

次に同一の材料を用い、フッ化ビニリデン/六

され、その分散安定性が向上しているため、常に均一な表面層が得られ、その結果、初期画像は勿論のこと、繰り返し耐久後も傷や画像流れが発生せず、常に高品位の画像を得ることができる。

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 弁理士 狩野 有

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.